

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-237126

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C08F 8/30  
C08F 8/12  
C08F220/00  
C08F226/00  
C08F291/00  
C09K 3/00  
// A61K 7/00

(21)Application number : 09-062179

(71)Applicant : JAPAN EXLAN CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1997

(72)Inventor : NISHIDA RYOSUKE

(54) PH-BUFFERING AND MOISTURE-CONDITIONING POLYMER, ITS PRODUCTION, AND SHEET OR COSMETIC CONTAINING THE SAME POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject polymer having moisture-conditioning functions, well balanced in moisture absorption, retention and release and pH-buffering properties, by providing a specific polymer so as to have specified moisture absorption characteristics and specific moisture retention and release characteristics and further moderate pH-buffering actions in the polymer.

SOLUTION: A polymer having ion exchangeable polar groups and a cross-linked structure is made to have moisture absorption characteristics at 15-100wt.% moisture absorption coefficient under 20° C and 65% RH conditions and moisture retention and release characteristics of 15-80wt.% moisture absorption coefficient after allowing the polymer absorbing the moisture to saturation under conditions of 20° C and 80% RH to stand under conditions of 20° C and 40% RH for 1hr and buffing actions at pH4-10. Sulfonate groups, carboxyl groups, phosphate groups, etc., are preferred as the ion exchangeable polar groups. For example, an amine structure obtained by reacting nitrile groups in a high-nitrile-based polymer containing ≥50wt.% nitrile group-containing vinyl monomer with a hydrazine-based compound is cited as the cross-linked structure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237126

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 8/30

C 0 8 F 8/30

8/12

8/12

220/00

220/00

226/00

226/00

291/00

291/00

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-62179

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月27日

(71) 出願人 000004053

日本エクスラン工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 西田 良祐

岡山県邑久郡長船町土師122-2

(54) 【発明の名称】 pH緩衝・調湿性重合体及びその製造方法ならびに該重合体を含有したシートまたは化粧料

(57) 【要約】

【目的】 優れたpH緩衝能および調湿能力を有する重合体及び該重合体の製造方法ならびに該重合体を含有したシートまたは化粧料を提供する。

【構成】 イオン交換性の極性基および架橋構造を有した重合体において、特定の吸湿特性および保湿・放湿特性を有し、かつ該重合体の緩衝作用により得られるpH領域が4～10の間にあるpH緩衝・調湿性重合体よりなる。

【効果】 本発明のpH緩衝・調湿性重合体は、pH緩衝性および調湿性に優れており、かつ、粒子、シート、樹脂等各種形態を容易に取ることができ、該機能が必要とされる各種の用途に適応することが可能となる。また、本発明の重合体を化粧料に含有させることにより、トータル的に優れた化粧料とすることが可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換性の極性基および架橋構造を有した重合体において、吸湿特性として20℃、65%RH条件下での吸湿率が15重量%以上100重量%以下であり、保湿・放湿特性として20℃、80%RH条件下で飽和吸湿した該重合体を20℃、40%RH条件下に1時間放置後の吸湿率が15重量%以上80重量%以下である吸湿、保湿・放湿のバランスのとれた調湿機能を有し、かつ該重合体の緩衝作用により得られるpH領域が4～10の間にあることを特徴とするpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項2】 イオン交換性の極性基が、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基のいずれかであることを特徴とする請求項1記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項3】 架橋構造がジビニルベンゼンまたはトリアリルイソシアヌレートいずれかの架橋剤由来であることを特徴とする請求項1または2記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項4】 架橋構造が、ニトリル基を有するビニルモノマーの含有量が50重量%以上よりなる高ニトリル系重合体の含有するニトリル基と、ヒドラジン系化合物との反応により得られたアミン構造よりなることを特徴とする請求項1または2記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項5】 ニトリル基を有するビニルモノマーがアクリロニトリルであることを特徴とする請求項4記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項6】 重合体が平均粒子径100μm以下の粒子であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項7】 重合体が、1次粒子の平均粒子径が5μm以下である粒子の凝集体であり、該凝集体の平均粒子径が100μm以下であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項8】 イオン交換性の極性基の交換容量が2.0ミリ当量/g以上であることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項9】 イオン交換性の極性基のカウンターイオンとして、水素イオンおよび金属イオンとしてCa、Mg、Na、K、Li、Alのうちのいずれかを含むことを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載のpH緩衝・調湿性重合体。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載のpH緩衝・調湿性重合体を含有した紙、不織布、発泡シートのいずれかであることを特徴とするpH緩衝・調湿性重合体含有シート。

【請求項11】 請求項1から9のいずれかに記載のpH緩衝・調湿性重合体を含有したことを特徴とする化粧品。

【請求項12】 ニトリル基を有するビニルモノマーの

含有量が50重量%以上よりなる高ニトリル系重合体を、ヒドラジンで処理することにより架橋構造を導入し、しかる後に加水分解により残存ニトリル基をカルボキシル基に変換せしめ、酸またはアルカリによりpH4.0～7.0に調整した後、水素イオンと金属イオンの当量比を1.0対1.5から4.0対1.0の範囲とすることを特徴とするpH緩衝・調湿性重合体の製造方法。

【請求項13】 ニトリル基を有するビニルモノマーがアクリロニトリルであることを特徴とする請求項12記載のpH緩衝・調湿性重合体の製造方法。

【請求項14】 高ニトリル系重合体が平均粒子径100μm以下の粒子であることを特徴とする請求項12または13に記載のpH緩衝・調湿性重合体の製造方法。

【請求項15】 高ニトリル系重合体が、1次粒子の平均粒子径が5μm以下である粒子の凝集体であり、該凝集体の平均粒子径が100μm以下であることを特徴とする請求項12または13に記載のpH緩衝・調湿性重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、pH緩衝および調湿性を有する重合体及びその製造方法ならびに該重合体を含有したシート状物または化粧品に関する。より詳しくは、吸湿、保湿・放湿のバランスのとれた調湿機能を有し、かつ該重合体はpHの緩衝作用を有し、この緩衝作用により得られるpH領域が4～10の間にあることを特徴とするpH緩衝・調湿性重合体およびその製造方法であり、また該重合体を含有した紙、不織布、発泡シート等のシートまたは化粧品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】人の皮膚は正常な状態では、分泌される乳酸等によって弱酸性に保たれているが、近年の環境破壊に伴う酸性雨や、洗濯による衣服のアルカリ化によって皮膚のpHが正常な範囲をこえ、これが健康な肌をそくなっている。肌のpHを弱酸性に保つためには外部からの酸やアルカリを衣服によって中和すると共に、肌に接触する素材そのものが弱酸性であることが望ましい。このような要望に答える方法として、弱酸性に等電点を持つタンパク質を繊維製品への後加工によって付着させたもの、また、繊維自体にpH緩衝作用も持つもの（特開平7-216730）などが提案されている。しかし、これらの方法は肌に直接作用するものではなく間接的な方法によるものであるためその効果が十分でない、あるいは、そのような衣服を着用している時しか効果がないといった欠点があった。

【0003】さらに、上述の繊維状素材の場合、次のような問題点を有している。1. まず第一の大きな問題点としては、繊維状であるため樹脂、クリーム等への添加の際、まリモ状の塊となるなどして均一に分散すること

が困難であり、添加剤としては用いることができない。

2. 後加工に耐え、また製品とした際の使用に耐えるだけの繊維物性を維持する必要がある、そのためpH緩衝・調湿機能発現能が犠牲になることがある。例えば、繊維のポリマー骨格自体を化学変性させpH緩衝・調湿性を付与したもので、ある一定レベル以上の繊維物性を維持する必要があるために、繊維形成性のポリマー骨格としてかなりの部分がこの目的のために使用され、結果としてpH緩衝・調湿機能発現能が低下する、或いは、pH緩衝・調湿機能を有する蛋白質等を繊維中に練り込んだものでは、繊維物性維持のために、繊維中に練り込める該蛋白質の添加量には限界があり、pH緩衝・調湿機能を十分に発現できないといった問題がある。3. 一般に工業的に得られる繊維では、その繊維径は10 $\mu$ 程度以上であり、このため単位重量あたりの表面積が小さく、pH緩衝・調湿機能を発現させようとする場合、機能発現の表面積が小さくなり十分な機能が発現されにくいといった問題がある。

【0004】例えば、特開平7-216730の場合、繊維として必要となる物性、色等の特性を維持する必要があることから、アクリル繊維中のかなりの量のニトリル基を架橋に使用している。この場合、主にpH緩衝・調湿機能を発現する極性基（該特許の場合、カルボキシル基）としては、アクリル繊維中の架橋に使用されたニトリル分だけ差し引かれたニトリル基を化学変性させたものとなっている結果、該カルボキシル基量は低く限定されたものとなっており、求める機能を十分満足できない場合がある。また、該特許では反応条件あるいは繊維物性の関係より、pH緩衝・調湿機能と直接関係のないアミド基が必須構成成分として記載されており単位重量当たり得られる機能としては効率の悪い物となっている。このような理由から、コスト的にも不利となっている。

【0005】一方調湿に目を向けた場合、皮膚の最外層である角質層は、冬季の低温、低湿度などの気象条件下で乾燥しやすく、そのため皮膚がかさついたり、ざらついたりする。また、洗剤や溶剤の過度の使用によっても、皮膚がかさついたりざらついたりする。このような皮膚のかさつきやざらつきは、角質層中のNMF（天然保湿因子：ナチュラルモイスチュアライジングファクター）と呼ばれる吸湿性の水溶性成分が失われ、角質層中の水分が減少し、角質層の柔軟性が無くなるために生じると考えられている。

【0006】このため、従来より、皮膚の柔軟化を意図した化粧料においては、角質層に水分を多量に付与し、かつ付与した水分が長時間保持されるようにすべく、種々の保湿成分が配合されている。特に、NMF成分には有機酸（カルボン酸）、アミノ酸、尿素等が含まれていることから、化粧料に種々の有機酸、アミノ酸あるいは尿素を配合し、失われたNMF成分を皮膚に補給するこ

とが行われている。

【0007】例えば、NMF成分の1つとして有機酸を配合するものとしては、 $\alpha$ -オキシ酸の角質層柔軟化作用を利用したものが提案されている（特開昭55-19291号公報）。しかし、これにより得られる柔軟効果は一過性であり、持続しない。また、 $\alpha$ -オキシ酸が角質層柔軟化作用を発揮するpHは、正常な皮膚生理を阻害するような低い領域（pH2~4）であるという欠点を有している。

【0008】これに対し、中性pH領域で $\alpha$ -オキシ酸を利用するために、 $\alpha$ -オキシ酸の溶液に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミン等のアルカリを添加する例も報告されている。しかし、アルカリを多量に配合すると溶液の安定性が低下し、化粧料を安定な品質に維持することが困難となる。また、皮膚に本来の好ましいpHが4~6程度の弱酸性であるために、多量のアルカリの使用はかえって皮膚に有害となる。さらに、アミン類の長期間の連用によりアレルギー反応が生じることも報告されている。

【0009】また、NMF成分の有機酸としてコハク酸又はその塩を、尿素とアミノ酸と共に化粧料に配合することが提案されている（特開平5-163129号公報）。さらにまた、NMF成分の1つとして、アミノ酸あるいはその誘導体を使用するものとしては、ヨクイニンなどの蛋白質分解物や、ある種のペプチドが保湿効果、柔軟効果を有することが報告されている（特開昭62-99315号公報、特開平2-178207号公報）。

【0010】この他、保湿剤あるいは柔軟剤としては、上述のようなNMF関連成分の他に、水溶性多価アルコール、特にプロピレングリコールや分子量200~400程度のポリエチレングリコールが広く使用されている。また、ベタインが角質層のターンオーバー速度を速め、肌荒れを防止作用を有することから、これを化粧料に配合することが提案されている（特開平1-275511号公報）。

【0011】しかしながら、上述のような $\alpha$ -オキシ等の有機酸や、アミノ酸又はその誘導体等の従来のNMF関連の成分はべたつき感があり、したがってこれらを配合した化粧料からは満足な使用感を得られないという問題があった。また、プロピレングリコールやポリエチレングリコール等の水溶性多価アルコールも十分な保湿効果を得るためには化粧料中に多量に配合することが必要となり、その場合にはべたつき感が生じるという問題があった。さらに安全性（アレルギー性）の点でも多量の使用は懸念されていた。一方、ベタインについては、それを配合した化粧料は優れた保湿効果を有するようになるが、しっとり感、すべすべ感、あるいは滑らかさという使用感については、向上させることが望まれていた。

【0012】また別の用途として、吸湿、保湿・放湿と

いった調湿機能を有するフィルターが求められている。そこで、先に述べたような繊維状のものでこれらに対応するものも提案されている。しかし、繊維状の場合繊維形態維持のために上述のような問題が発生し、機能が不十分であったり、単位表面積が小さいためフィルターへの成形の際のバインダー等によりその機能が封鎖され目的とする機能が十分に発揮できないといった問題が生じている。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、吸湿・保湿・放湿のバランスのとれた調湿機能と、適度なpHの緩衝作用を有したpH緩衝・調湿性重合体および該重合体の製造方法ならびに該重合体を含有したシートまたは、保湿効果と、しっとり感、すべすべ感、あるいは滑らかさという使用感とを共に向上させ、さらにそれらの持続性も高めた化粧料を提供することを目的としている。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、pH緩衝・調湿性重合体について、鋭意研究を続けてきた。その結果、イオン交換性の極性基および架橋構造を有した重合体において、特定の吸湿特性および保湿・放湿特性を有し、かつ該重合体の緩衝作用により得られるpH領域が4～10の間にあるpH緩衝・調湿性重合体により、本課題が達成され得ることを見出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、イオン交換性の極性基および架橋構造を有した重合体において、吸湿特性として20℃、65%RH条件下での吸湿率が15重量%以上100重量%以下であり、保湿・放湿特性として20℃、80%RH条件下で飽和吸湿した該重合体を20℃、40%RH条件下に1時間放置後の吸湿率が15重量%以上80重量%以下である吸湿・保湿・放湿のバランスのとれた調湿機能を有し、かつ該重合体の緩衝作用により得られるpH領域が4～10の間にあることを特徴とするpH緩衝・調湿性重合体及びその製造方法、ならびに該重合体を含有したシートまたは化粧料よりなるものである。以下本発明を詳細に説明する。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】まず、本発明における重合体としては、吸湿特性として、20℃、65%RH条件下での吸湿率が15重量%以上100重量%以下であり、保湿・放湿特性として20℃、80%RH条件下で飽和吸湿した該重合体を20℃、40%RH条件下に1時間放置後の吸湿率が15重量%以上80重量%以下である吸湿・保湿・放湿のバランスのとれた調湿機能を有し、かつ該重合体の緩衝作用により得られるpH領域が4～10の間にある必要がある。

【0016】ここで、本発明に定義する吸湿率とは、次の方法により得られた吸湿率をいう。即ち、試料約5.

0gを熱風乾燥機で105℃、16時間乾燥して重量を測定する(W1)g、次に試料を特定の温度および湿度条件(例えば温度20℃で相対湿度65%RH)に調整された恒温恒湿機に24時間入れて置き、吸湿した試料の重量を測定する(W2)g、以上の結果から、次式により算出したものである。

吸湿率(重量%) =  $\{(W2 - W1) / W1\} \times 100$   
また、保湿・放湿特性としては、20℃、80%RH条件下で飽和吸湿した該重合体を20℃、40%RH条件下に1時間放置した後の吸湿率として定義されるものである。

【0017】また、緩衝作用により得られるpH領域とは、熱風乾燥機で105℃、16時間乾燥した試料5.0gを、塩酸によりpH=2とした水溶液100gに添加し、室温下1時間攪拌した後のpHを酸性側のpHとし、また、水酸化ナトリウムによりpH=12とした水溶液100gに同試料を添加し、室温下1時間攪拌した後のpHをアルカリ側のpHとし、酸性側のpHからアルカリ側のpHを範囲であらわしたものである。

【0018】吸湿特性として、20℃、65%RH条件下での吸湿率が15重量%未満の場合吸湿率が低すぎ十分な効果は得られない。また同条件で吸湿率が100重量%を超える場合、粒子の膨潤が大きくなりすぎ、添加剤としての使用が困難になる、膨潤により気体の通り道が閉塞され、その結果として吸湿速度が遅くなるといった問題がでてくる。また、粘着性がでてくるといった問題も発生し好ましくない。また、保湿・放湿特性として20℃、80%RH条件下で飽和吸湿した重合体を20℃、40%RH条件下に1時間放置した後の吸湿率が15重量%未満の場合、放湿速度が速すぎるため十分な保湿性が維持できない。また、同条件での放置後の吸湿率が80重量%を超える場合、吸湿特性として述べた100重量%を超える場合の問題点と同様な問題が発生する。特に吸湿時即ち、20℃、80%RH条件下でこの問題が顕著となる。

【0019】また、緩衝作用により得られるpH領域が4未満の場合、少量の添加では十分な効果が得られない、即ち弱酸性とすることができない。あるいは、該領域が10を超える場合も同様に十分な効果が得られず、中性付近にpHを効率的に安定させることができないといった問題がある。

【0020】本発明にいうイオン交換性の極性基とは、アニオンあるいはカチオンのイオンをイオン交換することが可能な極性基であれば特に限定はなく例えば1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アミノ基、リン酸基、リン酸エステル基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルホニル基、硫酸エステル基、などがあげられる。中でも金属イオンと錯体あるいは塩を形成し易いスルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基を用いた場合目的とするpH緩衝・調湿性

に優れる重合体とすることができ、良好な結果が得られる。

【0021】本発明の重合体が含有する、上述の極性基の量としては、実際に用いられる用途に応じて必要とされるpH緩衝・調湿性を発現できる限りにおいては特に限定はなく適宜選択することができる。ただ、pH緩衝・調湿機能を高めるうえから含有される極性基量は多いほうが好ましく、実際には少なくとも0.1ミリ当量/g以上の極性基を含むことが好ましく、さらに添加剤としても少量の添加でその機能を発現できることより、より好ましくは2.0ミリ当量/g以上の場合特に良い結果を得ることができる。

【0022】またポリマー粒子中への極性基の導入方法においても特に制限はなく、極性基を有したモノマーを、骨格ポリマーの重合段階で使用することによる導入、あるいは骨格ポリマー粒子形成後化学的、物理的な変性による極性基の導入などの方法を用いることができる。ただ、極性基を出来るだけ多量に含む必要がある点から、重合段階で極性基を有する単量体を多量に添加すると、水系、非水系いずれの重合においても安定性が低下するといった問題がある。従って、重合によりポリマー粒子とした後に化学的、物理的な反応を行い極性基を導入するほうが良好な結果が得られる。

【0023】また、上述のイオン交換性の極性基の、カウンターイオンとしては、特に限定はなく、その用途に応じて適宜選択できる。具体的には、上記のうち酸性基のカウンターイオンとしては、水素イオンは勿論のこととして、Li、Na、K等のアルカリ金属Be、Mg、Ca、Ba等のアルカリ土類金属、Cu、Zn、Al、Mn、Ag、Fe、Co、Ni等の他の金属、NH<sub>4</sub>、アミン等の有機の陽イオンを挙げることが出来る。また、塩基性基に対しては、水酸基、塩素、フッ素、臭素等をあげることができる。なお、該カウンターイオンは2種以上を混合しても良いことは勿論である。

【0024】なかでも、水素イオンおよび金属イオンとしてCa、Mg、Na、K、Li、Alのうちのいずれかを含むものである場合、酸とアルカリのバランスが取りやすいため、pH緩衝性に優れた良好な結果を得ることができる。この場合、水素イオンと金属イオンの当量比については、特に限定はないが、該イオンの比を1.0対1.5から4.0対1.0の範囲とすることにより、より良い結果を得ることができる。なお該イオン比が4.0対1.0よりも水素イオンの比率が高い場合、アルカリ物質に対する緩衝性は大きいものの、酸性物質にたいする緩衝性は十分ではない。また該イオン比が1.0対1.5よりも金属イオンの比率が高い場合、この逆に、酸性物質に対する緩衝性は大きいものの、アルカリ性物質にたいする緩衝性は不十分となる傾向にある。

【0025】上記のように、水素イオンおよび金属イオ

ンを含み、その当量比を調整する方法としては、適宜選定することができ特に限定は無い。ただ、次の方法による場合、工程的にもコスト的にも有利である。即ち、酸による加水分解を行った場合は、Ca、Mg、Na、K、Li、Alから選ばれた少なくとも1種の水酸化物を添加し、pH5.0～7.0に調整し、しかる後に水洗、乾燥する方法。アルカリによる加水分解を行った場合は、一度酸処理を行い、カルボキシ基等の酸性イオン交換基の全量を水素イオン型に変換した後、Ca、Mg、Na、K、Li、Alの硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩より選ばれた1種又は2種以上の金属塩を添加し、pH5.0～7.0に調整し、しかる後に水洗、乾燥する方法である。

【0026】本発明の重合体としては、イオン交換性の極性基および架橋構造を有している限りにおいては特に限定は無く、天然ポリマー、半合成ポリマー及び合成ポリマーのいずれであってもよい。具体的なポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、4フッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂等のプラスチック系ポリマー；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュプラ、トリアセテート、ビニリデン等の一般の繊維形成性のポリマー；天然ゴム及びシリコーンゴム、SBR（スチレン・ブタジエン・ゴム）、CR（クロロプレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴム及びアクリルゴム等の合成ゴム系のポリマー等があげられる。

【0027】中でも極性基導入、あるいは該基のイオン交換に伴う物理的、化学的変化に耐えることができる様な特性、即ち耐熱性、耐薬品性の点より炭素-炭素結合に基づく基本骨格を有したポリマー、例えばビニル系ポリマーが好ましく、かつイオン交換可能な極性基を容易に導入することのできるポリマー、具体的には、ポリスチレン系、ポリアクリロニトリル系、ポリアクリルエステル系、ポリメタアクリルエステル系の重合体を用いることにより良好な結果を得ることができる。

【0028】該基本骨格重合体の含有する架橋の構造としては、イオン交換、あるいはイオン交換性の極性基を導入する工程において該ポリマーが物理的、化学的に変性をうけない限りにおいては特に限定はなく、共有結合による架橋、イオン架橋、ポリマー分子間相互作用また

は結晶構造による架橋等いずれの構造のものでもよい。また、架橋を導入する方法においても、特に限定はなく、骨格ポリマーの重合段階での架橋剤による架橋、ポリマー化後での後架橋、物理的なエネルギーによる架橋構造の導入など一般に用いられる方法によることができる。なかでも、ビニル系ポリマーに容易に、しかも熱的に、また化学的にも安定である架橋構造を導入できる点より、ジビニルベンゼンまたはトリアリルイソシアヌレートによる架橋剤により導入されたものが好ましい。また、これに加え後架橋できることから形態を保持できる利点も兼ね備えている点より、ニトリル基を有するビニルモノマーの含有量が50重量%以上よりなる高ニトリル系重合体の含有するニトリル基と、ヒドラジン系化合物またはホルムアルデヒドとの反応により得られた構造よりなる後架橋法によるもの、なかでもヒドラジン系化合物による方法は後述のとおり優れた結果を得ることができる。

【0029】上述の高ニトリル系重合体とは、ニトリル基含有率の高い重合体の意であり、具体的にはニトリル基含有ビニルモノマーの含有量が50重量%以上のものを言う。該高ニトリル系重合体の原料であるニトリル基を有するビニルモノマーとしては、ニトリル基を有する限りにおいては特に限定はなく、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -フルオロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。なかでも、コスト的に有利であり、また、単位重量あたりのニトリル基が多いアクリロニトリルが好ましい。

【0030】上述の高ニトリル系重合体中のニトリル基と、ヒドラジン系化合物とで処理して導入されたアミン構造とは、具体的には、アミノ基(1級-NH<sub>2</sub>、2級-NHR、3級-NRR')、イミノ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、ジアゾアミノ基、ウレイド基、ウレイレン基、グアニジノ基、ヒドラジノカルボニル基、アミジノ基、カルバモイル基等の塩基性基であり、通常はこれらの構造が混在しておりその一部が架橋に寄与している。また、該アミン構造は、鎖状であっても、環状(トリアゾール環、テトラジン環等)であってもよい。なお、これらのアミン構造の含有量は、アミノ基、イミノ基等の上述の塩基性基の交換容量(ミリ当量/g)の総和としてあらわすことができる。

【0031】かかるアミン構造の導入の処理は、架橋構造が得られる限りにおいては特に制限はなく、使用される用途に応じた処理、即ち反応条件を適宜選定することができる。例えば、高ニトリル系重合体、およびヒドラジン系化合物の反応状態としては、融点以上である溶融状態、該反応物を有機系あるいは無機系の溶媒に溶かした状態、あるいは、有機溶剤、水等の反応媒体に分散させた状態など適宜選択することができる。この際、溶剤で希釈する、あるいは溶媒に分散させる等の反応におけ

る高ニトリル系重合体およびヒドラジン系化合物の濃度は、その反応において適宜選定することができる。また、反応温度としては特に限定はなく、上述の各反応状態に合わせた反応温度を適宜設定することができる。ただし、あまり低温である場合は、反応速度が遅くなり反応時間が長くなりすぎるため、50℃以上の温度、さらに好ましくは80℃~150℃で反応させた場合好ましい結果を得る場合が多い。また、高ニトリル系重合体とヒドラジン系化合物の反応させる部位についても特に限定はなく、その用途、重合体の形態に応じて適宜選択することができる。具体的には、高ニトリル系重合体の表面のみに反応させるとか、または、全体にわたり芯部まで反応させる、特定の部位を限定して反応させる等適宜選択できる。なお、ここに使用するヒドラジン系化合物としては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン、臭素酸ヒドラジン、ヒドラジンカーボネイト等のヒドラジンの塩類、およびエチレンジアミン、硫酸グアニジン、塩酸グアニジン、硝酸グアニジン、リン酸グアニジン、メラミン等のヒドラジン誘導体である。

【0032】ここで、本発明の重合体が、ヒドラジン系化合物による架橋を行ったアクリロニトリル系ポリマーの場合、残存ニトリル基の0.1重量%以上をカルボキシル基に変換されてなる誘導体の場合次のような点で好ましい。即ち、アニオンとカチオンの両性の性質を有することにより既述の通りのベタイン類似の機能を付与することができること、およびイオンをより効率的に重合体中にイオン交換できるといった利点がある。この場合、最終的に残存ニトリル基のすべてがカルボキシル基に変換されたものは、イオン交換基としてのカルボキシル基量が最も多い場合となり、既述の通り機能発現においては特に好ましい結果を与えるものである。

【0033】高ニトリル系重合体の場合その形態に関しては、特に限定は無く、粒子状、樹脂成形体状、発泡体状等適宜のものが採用し得る。また該重合体の組成については、ニトリル基を有するビニルモノマーの含有量が50重量%以上である限りにおいては、特に限定はなく、ニトリル基を有するビニルモノマー単独または、該モノマー含有量を50重量%以上とし残部が少なくとも1種の他のエチレン系不飽和化合物である重合体であればよい。ここでいう他のエチレン系不飽和化合物としては、具体的には、上述のニトリル基を有するビニルモノマーと共重合し得る公知の不飽和化合物、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルおよびハロゲン化ビニリデン類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびこれらの塩類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸エステ

ル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸エステル類；メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等の不飽和ケトン類；蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリルアミドおよびそのアルキル置換体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸およびこれらの塩類；スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレンおよびそのアルキルまたはハロゲン置換体；アリルアルコールおよびそのエステルまたはエーテル類；ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ジメチルアミノエチルメタクリレート等の塩基性ビニル化合物；アクロレイン、メタクリロレイン等の不飽和アルデヒド類；グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ビニル化合物をあげることができる。

【0034】高ニトリル系重合体をヒドラジン系化合物で処理し、重合体にアミン構造の導入と後架橋形成を行う方法としては特に限定はないが、重合体をヒドラジン系化合物濃度1～80重量%の水溶液中、温度50～140℃で1～15時間処理する手段が工業的に好ましい結果を与える。

【0035】該ヒドラジン処理では、原料高ニトリル重合体のニトリル基とヒドラジン系化合物のアミンとの反応により上述のアミン構造を有する架橋構造の生成と、ヒドラジン系化合物由来の同アミン構造の導入が行われるものと思われる。また、ニトリル基の加水分解によりカルボキシル基も1部生じていると思われる。

【0036】このヒドラジン系化合物による処理時に、ニトリル基の加水分解により生じたカルボキシル基とイオン結合しているヒドラジン系化合物が遊離し問題となる場合には、これを除去するための酸処理を行ってもよい。その方法としては、上述したヒドラジン系化合物処理重合体を各種の酸性水溶液、例えば塩酸、酢酸、硝酸、硫酸等に浸漬し、しかる後に乾燥する方法が好適に用いられる。ただし、pH緩衝性を付与するという意味から、酸処理を行わずにこのpH緩衝性能が低下する、従って、この後、酸処理により低下した能力を復活させるために、pH調整を行いイオン化したアミン構造の一部を中性にすることが望ましい。この場合には、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等の塩基性水溶液中に該重合体を浸漬した状態で所望のpHに調整し、しかる後に乾燥する手段が挙げられる。

【0037】本発明におけるpH緩衝・調湿性重合体の形態としては特に限定はなく、実用に供される用途に応じて適宜選択できる。具体的には、立体的なブロック、即ち、プラスチック、樹脂成形体、プラスチックフォーム、平面状のフィルム、塗膜、紙、不織布、シート状のプラスチックフォーム、または、粒子状の粉末等である。なかでもとくに、粒子状の粉末の場合、上述の各形態に添加剤として使用することができるため、その適応範囲が広く有用である。また、粒子状の粉末では、他の形態に比べ単位重量あたりの表面積が広いので、pH緩衝・調湿速度が速くなる。また、pH緩衝・調湿性に寄与するイオン交換性の極性基の交換容量が同じであっても、該極性基は表面近傍に位置する割合が多いので、有効にその交換容量を利用することができるといったメリットがある。

【0038】なお、pH緩衝・調湿性重合体が粒子状の粉末である場合、その形状としては特に限定はなく、球状、針状、紡錘状、棒状、円柱状、多面体状、多針状、平板状、鱗片状、不定形状、またそれらの各形状体の凝集状態のもの等あらゆる形状をとることができる。また、これらの粒子の大きさとしては、用途に応じて適宜選定することができ、特に限定はないが、平均粒子径が1000 $\mu$ m以下の粒子状である場合、より好ましくは100 $\mu$ m以下の微粒子の場合には、表面積が大きくなり、pH緩衝・調湿性能が向上し良好な結果を得ることが出来る。また、重合体の形態が凝集粒子である場合も良好な結果が得られ、特に、1次粒子の平均粒子径が5 $\mu$ m以下である粒子の凝集体であり、該凝集体の平均粒子径100 $\mu$ m以下の場合、1次粒子間の隙間に適当な空洞ができ、単位重量あたりの表面積が大きくなるため優れた結果を得ることができる。

【0039】本発明により得られた重合体の使用形態のうち、特に、紙、不織布または発泡シートとして使用した場合、気体との接触面積が大きく、かつ形態保持性が優れていることより、調湿性の素材として有用である。この紙、不織布または発泡シートを構成する方法としては、本発明のpH緩衝・調湿性重合体を使用する限りにおいては特に限定はなく、具体的には、繊維状の該重合体により形態を構成するもの、あるいは粒子状の該重合体を担持させたもののいずれの方法でもよい。ただ、コストが安い、あるいは単位重量当たりの表面積が大きく、pH緩衝・調湿効率が高いといった点より、粒子状のpH緩衝・調湿性重合体を担持させたものの場合、より良い結果を得ることができる。

【0040】担持方法としては、素材を構成するマトリックスに混入、含浸あるいは包含させるなど、特に制限はなく、様々な方法を採用することができる。また、pH緩衝・調湿性重合体粒子は該マトリックス内部に存在するものでも、マトリックス表面に存在するものでもよく、例えば、紙、不織布、発泡シート等の製造過程で該

重合体粒子を混入する方法、あるいはこれらに該重合体粒子のスラリーを含浸させる方法などいかなる方法も採用することができる。

【0041】具体的な例としては、pH緩衝・調湿性重合体粒子を填料として抄紙技術により紙を製造する場合には、多量の水中に分散したパルプあるいは合成繊維等の製紙用素材のスラリーに該重合体粒子及び他の添加剤を添加した後、充分混合し通常の抄紙機を用いて製造することができる。この際、必要に応じて、填料の流失を抑制するために、定着剤を添加することができ、この定着剤としては、ポリエチレンイミン変性物、ポリアクリルアミド変性物、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、陽性テンアン、硫酸アルミニウム、カリ明バンなどを挙げることができる。なお、定着剤の使用量は、その種類や該重合体粒子の使用量によって適宜選択することができる。さらに、抄紙工程において一般に用いられているサイズ剤、染料、紙力増強剤なども適宜使用することができる。また、表面活性剤としては、アニオン系、カチオン系あるいはノニオン系から、他の添加物などを考慮して適宜選択して使用することができる。これら抄紙に用いられるpH緩衝・調湿性重合体粒子としては特に限定はないが、粒子径1～100 $\mu$ mの粉末を用いる場合好ましい結果が得られる。粒子径が1 $\mu$ mより小さいと、抄紙の際に抄紙機の網から水と共に落下してしまい、一方100 $\mu$ mを超えると、大きすぎて、均一に分散することが困難となるといった問題が起きる場合がある。

【0042】また、不織布として形成するような場合、特に限定はなく各種の製造法でつくられた不織布に適用することができる。具体的には、乾式法では、接着剤型の浸漬法、プリント法、スプレー法、粉末法、接着繊維法（サーマルボンド法）、機械的結合型のフェルト法、スティッチ法、ニードルパンチ法、水流絡合型のスパンレース法、紡糸型のスパンボンド法、網状法、メルトブロー法、フィルム法、湿式法では、水流絡合型のスパンレース法、紡糸型のスパンボンド法、フラッシュ紡糸法、抄紙型の熱融着繊維法、熱圧法、接着剤法などを挙げることができる。pH緩衝・調湿性重合体の担持法としても特に限定はなく、例えば、これらの不織布の中に挟み込む、不織布を構成する繊維素材に接着担持させる、不織布表面に塗布するなど各種の方法により担持することができる。また、これらの不織布の目付としては特に限定はないが、目付が20～300g/m<sup>2</sup>のものが良好な結果を与える場合が多く、目付が20g/m<sup>2</sup>未満では強度が低く、やぶれなどの原因となり易い。また、300g/m<sup>2</sup>を超えると、気液の通過性が低くなる傾向があり、好ましくない場合がある。特に、好ましい不織布としては、ポリエチレンからなる鞘成分とポリプロピレン又はポリエステルからなる芯成分からなる複合繊維を使用して形成されているスパンボンド不織布

や、表面がポリエステル繊維ウエブ層で裏面がポリプロピレンウエブ層である2層構造の不織布などが挙げられ、これらの不織布は、低融点のポリオレフィン成分に由来して加工が容易に行えることから好ましい素材を得ることができる。またプラスチックフォームをマトリックスとする場合には、通常の方法により、該重合体粒子をプラスチックフォーム、例えば発泡ポリウレタン等に混合する、あるいはpH緩衝・調湿性重合体粒子のスラリーを含浸する等の方法により目的とする該重合体含有プラスチックフォームを得ることができる。

【0043】本発明におけるpH緩衝・調湿性重合体は優れたpH緩衝性、および調湿作用を有していることより、化粧料の原料として該重合体を使用することにより保湿効果と、しっとり感、すべすべ感、あるいは滑らかさという使用感とを共に満足し、該効能の持続性に優れた化粧料とすることができる。本発明における化粧料としては、既述の本発明であるpH緩衝・調湿性重合体を含有する限りにおいては特に限定はない。ここで、該重合体の化粧料中の含有割合は、特に限定されないが、通常は0.01～40重量%とする。0.01重量%未満であると十分なpH緩衝・調湿効果を得ることが難しく、40重量%を超えて配合しても配合量に応じた効果を得ることができない場合が多い。

【0044】また該化粧料には必要に応じてさらに他の保湿剤、増粘剤、防腐剤、界面活性剤、油分、酸化防止剤、キレート剤、紫外線吸収剤、粉体、色素、薬効成分、香料、エタール、精製水等を本発明の効果を妨げない範囲で含有させることができる。また、該化粧料は、剤型について特に制限はなく、化粧水、乳液、クリーム、パック剤、ジェリー、ファンデーション等に適用することができる。また、均一溶液系、乳化系、2層系等の種々の形態にすることができる。この場合、製造方法は常法によることができる。

#### 【0045】

【作用】本発明に係るpH緩衝・調湿性重合体、並びに該製造方法により優れたpH緩衝・調湿性能が付与される理由は、十分に解明するには至っていないが、概ね次のように考えられる。即ち、本発明に係る重合体は、多量のイオン交換性の極性基を有しており、この極性基は親水性が非常に高く容易に吸湿する。また吸湿した水は、一般の自由水とは異なり、結合水として極性基に強固に固定化されているため離れ難い。この結果、保湿とおだやかな放湿が可能となっているものと考えられる。また、pH緩衝性については、上述の多量のイオン交換性の極性基が酸性および塩基性のバランスをとっている結果と考えられる。

#### 【0046】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の百分率および部は、断りのない限り重量基準で示す。まずは各評価法および用語の定義を説明す

る。

【0047】重合体の吸湿率の測定は、既述の方法により行った。実施例中の表への記載は、20℃、65%RH条件での吸湿率を吸湿特性をあらわすものとして、STD吸湿率（標準条件吸湿率）という項目で記載した。即ち、この値が大きいほうが吸湿特性に優れていることをあらわす。また、保湿・放湿特性をあらわすものとしては、乾燥条件吸湿率という項目で記載し、20℃、80%RHにおける吸湿率と、該条件に調整した試料を20℃、40%RHに1時間放置後の吸湿率を記載した。この場合、後者の吸湿率が高く、かつ前後者での吸湿率差の大きいほうが保湿・放湿特性に優れていると判断できる。

【0048】pH緩衝性の測定も、既述の方法によりその能力を測定した。実施例中の表への記載は、pHの低い側（酸性側）およびpHの高い側（アルカリ性側）で、それぞれ得られたpH値を、酸側pH緩衝値およびアルカリ側pH緩衝値として記載した。pH緩衝性という観点からは、これらの値が7に近いほど緩衝作用に優れていることを示す。

【0049】粒子状物の平均粒子径は、島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置「SALD2000」を使用し、水を分散媒として測定した結果を、体積基準で表し、そのメディアン径をもって平均粒子径とした。

【0050】また、反応により得られたイオン交換性の

極性基の量は、酸塩基滴定をおこない、その滴定カーブから極性基の量を求めた。

#### 【0051】実施例 1

メタクリル酸/p-スチレンスルホン酸ソーダ=70/30の水溶性重合体300部及び硫酸ナトリウム30部を6595部の水に溶解し、楕型攪拌機付きの重合槽に仕込んだ。次にアクリル酸メチル2700部およびジビニルベンゼン300部に2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）15部を溶解して重合槽に仕込み、400rpmの撹拌条件下、60℃で2時間重合し、重合率87%で平均粒子径64μmのアクリル酸メチル/ジビニルベンゼン共重合体を得た。該重合体100部を水900部中に分散し、これに100部の苛性ソーダを添加し、90℃、2時間反応を行い、アクリル酸メチルのメチルエステル部を加水分解することによりカルボキシル基4.5ミリ当量/gを有した架橋重合体を得た。得られた重合体を水中に分散し、硝酸によりpHを6.5としたのち、硝酸カルシウムを添加し、60℃、2時間金属塩処理を行った。そして、洗浄、脱水、乾燥しpH緩衝・調湿性重合体微粒子を得た。該微粒子の特性を表1にまとめる。この結果にみられるとおり、該重合体微粒子は優れたpH緩衝性および調湿性を有していることが確認できた。

#### 【0052】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
極性基種類	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基
極性基量 (meq/g)	4.5	5.2	5.7	2.1
架橋種類	DVB	ビニル	ビニル	DVB
架橋反応条件		90℃×3Hr	90℃×3Hr	
重合体種類	MA/DVB	AN/MA	AN/MA	St/DVB
重合体構成割合	90/10	90/10	90/10	92/8
STD 吸湿率(wt%) (20℃、65%RH)	32	40	48	21
乾燥条件吸湿率(wt%) (20℃、80%RH)	45	65	72	33
(20℃、40%RH)	28	38	41	17
酸側 pH 緩衝値	5.5	6.2	6.5	4.8
アルカリ側 pH 緩衝値	8.6	8.0	7.5	9.1
重合体形状	球状粒子	球状粒子	凝集粒子	球状粒子
平均粒子径(μm)	64	52	38	500
1次粒子径(μm)			0.3	
極性基のカウンターイオン	HおよびCa	HおよびCa	HおよびCa	HおよびCa
Hイオン：金属イオン 当量比	2.3:1.0	1.5:1.0	2.5:1.0	2.9:1.0

DVB:ジビニルベンゼン、MA:アクリル酸メチル、AN:アクリロニトリル、St:スチレン

#### 【0053】実施例 2

メタクリル酸/p-スチレンスルホン酸ソーダ=70/30の水溶性重合体300部及び硫酸ナトリウム30部

を6595部の水に溶解し、楕型攪拌機付きの重合槽に仕込んだ。次にアクリロニトリル（AN）2700部及びアクリル酸メチル300部に2, 2'-アゾビス-

(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 15部を溶解して重合槽に仕込み、400rpmの撹拌条件下、60℃で2時間重合し、重合率87%で平均粒子径52 $\mu$ mの高ニトリル系重合体を得た。該重合体100部に60重量%ヒドラジン50部および水850部を混合し、90℃、3時間の条件でヒドラジン処理を行うことにより架橋を導入し、さらに、100部の苛性ソーダを添加し、120℃、2時間反応を行うことにより、残ニトリル基のすべてを加水分解しカルボン酸基(加水分解反応終了時点ではナトリウム型)を導入した。得られた重合体を水中に分散し、硝酸によりpHを6.5としたのち、硝酸カルシウムを添加し、60℃、2時間金属塩処理を行ない、洗浄、脱水、乾燥しpH緩衝・調湿性重合体微粒子を得た。該微粒子の特性を表1にまとめる。この結果にみられるとおり、該重合体微粒子は優れたpH緩衝性および調湿性を有していることが確認できた。

#### 【0054】実施例 3

アクリロニトリル450部、アクリル酸メチル50部及び水1181部を2リットルのオートクレイブ内に仕込み、更に重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイドを単量体全量に対して0.5重量%添加した後、密閉し、次いで撹拌下において120℃の温度にて30分間重合せしめた。反応終了後、撹拌を継続しながら約90℃まで冷却することにより平均粒子径が38 $\mu$ mの凝集体微粒子分散液を得た。この凝集体微粒子の1次粒子を電子顕微鏡で観察したところ平均粒子径が0.3 $\mu$ mであった。得られた凝集体微粒子は実施例2と同様な方法により、ヒドラジン架橋および加水分解を行い、さらにpH調整処理を行うことによりpH緩衝・調湿性重合体微粒子を得た。該微粒子の特性を表1にまとめる。この結果にみられるとおり、該重合体微粒子は優れたpH緩衝性および調湿性を有していることが確認できた。また、実施例2に比べてpH緩衝性および調湿性

が優れており、またpH緩衝の作用する速度、および調湿性の平衡に達するまでの速度が実施例2に比べて優れていた。これは、実施例3が微小粒子の凝集体状であることより、表面積が大きくなったことおよび1次粒子間の空間が水分等の拡散に有効に働き、これらが良い結果を与えたものと考えられる。

#### 【0055】実施例 4

スチレン/ジビニルベンゼンをポリマー骨格とし、スルホン酸基を極性基として有する三菱化学製強酸性イオン交換樹脂「DIAION SK 1B」を用い、実施例1と同様な方法により、pH調整処理を行うことによりpH緩衝・調湿性重合体微粒子を得た。該微粒子の特性を表1にまとめる。この結果にみられるとおり、該重合体微粒子はpH緩衝性および調湿性を有していることが確認できたが、その効果は実施例1から3にくらべやや劣るものであった。これは、粒子径が大きいこと、およびイオン交換容量が低いことよりこのような結果となったと考えられる。

#### 【0056】実施例 5

針葉樹パルプと広葉樹パルプを7:3の重量比で混合し、カナダ標準ろ水度が360ccとなるように叩解した。このパルプを水に分散させ、濃度0.3重量%のパルプスラリーを調製し、実施例3で得られたpH緩衝・調湿性重合体微粒子を濃度0.7重量%添加し、JIS-P8209に準拠して抄紙した。得られた製品紙の該微粒子の含有率は、70重量%、坪量は85g/m<sup>2</sup>であった。得られた紙について、pH緩衝および調湿性を評価した結果を表2に示す。表にみられるとおり、得られた紙についても良好なpH緩衝および調湿性が認められ、原料微粒子の能力が良く発現されていることが確認された。

#### 【0057】

##### 【表2】

	実施例5	実施例6	実施例7
STD 吸湿率(wt%) (20℃、65%RH)	31	16	5
乾燥条件吸湿率(wt%) (20℃、80%RH)	46	24	8
(20℃、40%RH)	22	12	4
酸側 pH 緩衝値	6.3	5.6	5.2
アルカリ側 pH 緩衝値	7.8	8.0	9.1

#### 【0058】実施例 6

5デニールのポリプロピレン繊維でなる目付け量80g/m<sup>2</sup>のネット状不織布の上面に、20g/m<sup>2</sup>の目の粗いホットメルト不織布を載置し、その上面に実施例3で得られたpH緩衝・調湿性重合体微粒子を60g/m<sup>2</sup>の分量でふりかけ、加熱して接合させることにより、pH緩衝・調湿性重合体微粒子を含有した不織布を得た。該不織布は、通気性が高く、pH緩衝・調湿性重

合体微粒子の層を良く保持したものであった。また、そのpH緩衝および調湿性についても表2に示される通り良好であり、実施例5と同様、原料微粒子の能力が良く発現されていることが確認できた。

#### 【0059】実施例 7

同じく実施例3で得られたpH緩衝・調湿性重合体微粒子を、下記処方によりウレタン樹脂に混合し、混合物を離型紙上に流延して乾式発泡させ、該微粒子を含有する

発泡ウレタンシートを作製した。

ウレタン樹脂100部（UF-3A、セイコー化成製）

充填剤10部（FAD-30、セイコー化成製）

発泡剤1部（FAD-31、セイコー化成製）

pH緩衝・調湿性重合体微粒子13部

上記組成の薬剤をディスパーで30分攪拌してよく混合し、離型紙上に厚み約0.15mmに流延し、130℃で2分間キュアリングして発泡させた。出来上がり発泡シート厚みは0.5mmであった。この発泡ウレタンシートは1m<sup>2</sup>あたり約10gのpH緩衝・調湿性重合体微粒子を含有していた。

【0060】得られたウレタンシートのpH緩衝および調湿性の評価結果は表2にまとめた。該表に示される通り、該ウレタンシートは良好なpH緩衝および調湿性が認められ、原料微粒子の能力が良く発現されていることが確認できた。さらに該ウレタンシートにおいては、該

重合体の保持性も良好で、各種の形に成形可能であり、さらに通気性もあるので、フィルター等に好適な素材となっていた。

#### 【0061】比較例 1

苛性ソーダによる加水分解を、反応温度60℃、反応時間1時間とした以外は実施例3と同様な方法によりヒドラジン架橋されカルボン酸基を含む凝集微粒子を得た。該粒子のpH緩衝性および調湿性能を評価したところ表3に示す通りであり、STD吸湿率が12重量%と低く、また乾燥条件吸湿率も9重量%と低いことより、十分な調湿機能は発現されなかった。これは、親水性をもたらずカルボン酸基量が0.12ミリ当量/gと低かったことが原因と考えられる。

#### 【0062】

##### 【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
極性基種類	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基	カルボン酸基
極性基量 (meq/g)	0.12	9.2	5.7	5.7
架橋種類	ヒドラジン	ヒドラジン	ヒドラジン	ヒドラジン
架橋反応条件	90℃×3Hr	60℃×0.5Hr	90℃×3Hr	90℃×3Hr
重合体種類	AN/MA	AN/MA	AN/MA	AN/MA
重合体構成割合	90/10	90/10	90/10	90/10
STD 吸湿率(wt%) (20℃、65%RH)	12	160	52	22
乾燥条件吸湿率(wt%) (20℃、80%RH)	15	180	76	33
(20℃、40%RH)	9	175	44	18
酸側 pH 緩衝値	3.8	6.9	6.8	2
アルカリ側 pH 緩衝値	10.6	7.1	12	7.1
重合体形状	凝集粒子	凝集粒子	凝集粒子	凝集粒子
平均粒子径(μm)	38	230	38	38
1次粒子径(μm)	0.3		0.3	0.3
極性基のカウンターイオン種	HおよびCa	HおよびCa	Na	H
Hイオン：金属イオン当量比	2.5：1.0	2.5：1.0	0：100	100：0

MA：アクリル酸メチル、AN：アクリロニトリル

#### 【0063】比較例 2

ヒドラジンによる架橋反応を、60℃で0.5時間で行った以外は実施例3と同様な方法によりヒドラジン架橋されカルボン酸基を含む凝集微粒子を得た。該粒子のpH緩衝性および調湿性能を評価したところ表3に示す通りであり、STD吸湿率が160重量%と非常に高いものの粒子はゲル状で、粘着性があり扱いにくいものであった。また20℃、80%RHでの吸湿率は、180重量%もあり、同じくゲル状で粘着性のあるものであり、凝集のため粒子粉末として取り扱えるものではなかった。また、同試料の20℃、40%RHへ1時間おいた後の吸湿率も175重量%で、20℃、80%RHの状

態と殆ど変化が無く取り扱いの非常に難しいものであり、化粧料あるいはシートへの添加剤として用いることができない状態のものであった。また、吸湿機能はあるものの、放湿機能は殆ど認められなかったことより、調湿機能の点からは機能的に不十分なものであった。このように、吸湿率に変化が認められなかった原因としては、ヒドロゲル（高吸水性高分子）状態となり、表面（粒子同士が固まりとなり表面積が極端に小さなものとなっていた）は乾燥が起こったものの、中心部はゲルで保護され、乾燥が起こらなかったものと推定される。このような現象が起こった理由としては、ヒドラジンでの架橋が非常に弱かったため、ヒドロゲルに近い構造とな

ったためと考えられる。

#### 【0064】比較例 3

苛性ソーダによる加水分解を実施し、その後の硝酸処理および硝酸カルシウム処理を施さないこと以外は実施例3と同様な方法により、カルボキシル基のすべてがナトリウム型の凝集体微粒子を得た。該微粒子のpH緩衝性および調湿性能は表3に示す通りであり、調湿特性は良好であった。また、酸側での緩衝作用は優れていたが、アルカリ側の緩衝作用はまったく認められなかった。

#### 【0065】比較例 4

苛性ソーダによる加水分解を実施し、その後の硝酸処理のみを行い、硝酸カルシウム処理を施さなかった以外は実施例3と同様な方法により、カルボキシル基のすべてが水素イオン型の凝集体微粒子を得た。該微粒子のpH緩衝性および調湿性能は表3に示す通りであり、調湿特性は良好であった。しかし比較例3とは逆に、アルカリ側の緩衝作用は優れていたものの、酸側での緩衝作用はまったく認められなかった。

【0066】以下に化粧料についての実施例および比較例を記載するが、得られた化粧料については、その使用感を次のように評価した。(i)しっとり感、(ii)すべすべ感、(iii)滑らかさ、(iv)べとつきのなさ、(v)平滑化効果について、専門パネラー20人が顔面へ適用した場合の良否の判定に基づき、次の評価基準により4段階(◎、○、△、×)に評価した。さらに、(vi)すべすべ感持続性、(vii)滑らかさ持続性についても同様に専門パネラーによる判定に基づ

き、次の基準にしたがって4段階に評価した。そしてこれらの結果を表4および5にまとめた。

#### 【0067】使用感評価基準

◎：15～20人が使用感良好と判定

○：10～14人が使用感良好と判定

△：5～9人が使用感良好と判定

×：4人以下が使用感良好と判定

#### 持続性評価基準

◎：15～20人が使用感の持続性有りと判定

○：10～14人が使用感の持続性有りと判定

△：5～9人が使用感の持続性有りと判定

×：4人以下が使用感の持続性有りと判定

#### 【0068】実施例8

表4に示す配合により、pH緩衝・調湿性重合体微粒子を除く原料を温度60℃から85℃に調整した反応槽で30分間加熱攪拌した後に室温まで冷却した。次にニーダーで予め攪拌したpH緩衝・調湿性重合体微粒子に、前記の冷却した原料を加えて均一になるまで混合攪拌を行いペースト状化粧料を作成した。なお、実施例8および9に用いたpH緩衝・調湿性重合体微粒子は、実施例3で得られた凝集体微粒子をビーズミルにより粉碎し、平均粒子径10μmとしたものを用いた。この結果得られた化粧料は、しっとり感、滑らかさなどに優れ、また持続性も良好な優れた化粧料であった。

#### 【0069】

#### 【表4】

原料	実施例8	比較例5	比較例6
スクワラン	20	20	20
オレイン酸	3	3	3
ミリスチン酸	2	2	2
コレステロール	5	5	5
α-ヒドロキシ酸エステル	13	13	13
α-ヒドロキシ酸グリセリド	2	2	2
γ-ヒドロキシ酸グリセリド	5	5	5
ミツロウ	2	2	2
グリセリン	15	15	15
1,3-ブチルグリコール	15	15	15
実施例3の微粒子	20		
二酸化珪素微粒子		20	
比較例1の微粒子			20
＜評価結果＞			
しっとり感	◎	×	×
すべすべ感	○	×	△
滑らかさ	◎	○	×
べとつきのなさ	◎	△	○
平滑化効果	○	△	×
すべすべ感持続性	○	×	×
滑らかさ持続性	◎	×	×

#### 【0070】比較例5

同じく表4に示す配合のとおり、実施例3で得られたp

H緩衝・調湿性重合体微粒子のかわりに平均粒子径の同様な二酸化珪素微粒子を用い、実施例8と同様な方法によりペースト状化粧品を作成した。滑らかさは良好なもの、しっとり感、すべすべ感が悪く、持続性も勿論ないものとなっていた。これは、添加した無機粒子が調湿機能を持っていないことによるものと考えられる。

#### 【0071】比較例6

同じく表4に示す配合のとおり、実施例3で得られたpH緩衝・調湿性重合体微粒子のかわりに比較例1で得られた凝集体微粒子を、ビーズミルにより粉碎し、平均粒子径10 $\mu$ mとしたものを用い、実施例8と同様な方法によりペースト状化粧品を作成した。該化粧品は、表4に示すとおり、べとつきのなさは良かったものの、しっとり感、滑らかさがわるく、持続性にも問題があった。

この結果は、用いた比較例1の微粒子の調湿性が低いことに起因しているものと考えられる。

#### 【0072】実施例9

表5に示す配合のうち、グアーゴムおよび実施例3で得られたpH緩衝・調湿性重合体微粒子を除く原料を使用し、水中油型エマルジョンを調整した。次に、グアーゴムおよび該微粒子を添加し、手で混合して、皮膚に適用することができる滑らかなクリームを作成した。該クリームは、表5に示す通り、しっとり感、滑らかさ、平滑効果に特に優れ、また持続性も優れた、バランスのとれた優れた化粧品であった。

#### 【0073】

##### 【表5】

原料	実施例9	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
メチルパラベン	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
ソルビン酸	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
グリセリン	11.90	11.90	11.90	11.90	11.90
カルボキシメチルセルロース	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
モノグリセリド	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
鉱油	4.20	4.20	4.20	4.20	4.20
精製水	79.64	79.64	79.64	79.64	79.64
グアーゴム	40	40	40	40	40
実施例3の微粒子	20	—	—		
リン酸1水素2ナトリウム			0.68		
比較例3の微粒子				20	
比較例4の微粒子					20
<評価結果>					
しっとり感	◎	×	△	○	△
すべすべ感	○	×	△	×	×
滑らかさ	◎	×	×	○	△
べとつきのなさ	○	×	△	×	×
平滑化効果	◎	×	△	△	×
すべすべ感持続性	◎	×	×	×	×
滑らかさ持続性	◎	×	×	×	×
pH	4.4	6.7	4.4	7.6	3.1

#### 【0074】比較例7および比較例8

同じく表5に示す配合のとおり、pH緩衝・調湿性重合体微粒子を用いることなく、実施例と同様な方法により比較例7としてのペースト状化粧品を作成した。また、比較例7にリン酸1水素2ナトリウムを加え液pHを4.4に調整することにより比較例8のクリームを作成した。得られたクリームは、表5に示す通り、比較例7ではpHが6.7と弱酸性域ではなく、中性域となっている。この結果、いずれの項目においても良い結果は得られていない。また、比較例8では、pHは4.4で弱酸性域となり比較例7よりも評価結果は良い傾向にあるが、いずれの評価項目も実用レベルにはなく、好ましい

化粧品は得られていない。特に、リン酸1水素2ナトリウムというpH緩衝剤を添加しているものの、その緩衝作用は初期だけのものとなっており、持続性はきわめて悪いという結果となっている。

#### 【0075】比較例9および比較例10

同じく表5に示す配合のとおり、実施例3で得られたpH緩衝・調湿性重合体微粒子のかわりに、比較例9では比較例3で得られた微粒子を、比較例10では比較例4で得られた微粒子をそれぞれ用い、クリームを作成した。なお、それぞれの凝集体微粒子は、ビーズミルにより粉碎し、平均粒子径10 $\mu$ mとしたものを用いた。比較例9のクリームは調湿という点からは良いものの、p

Hが高く、べとつき感があることおよび持続性が無いなどの問題点がある。また、比較例10のクリームでは、pHが酸側によりすぎていること、また使用感においても良い結果は得られなかった。これは、用いた微粒子のpH緩衝性が無かったためにこのような結果となったと考えられる。

【0076】以上のとおり、比較例に比べて本発明のpH緩衝・調湿性重合体微粒子を用いた化粧料は、しっとり感、すべすべ感、滑らかさ、べとつきのなさ、平滑化効果、すべすべ感持続性、滑らかさ持続性のいずれにおいても良好な結果が得られている。これらは、本発明の重合体のpH緩衝機能および調湿機能により達成されており、汗等をかいた場合でもpHを肌の安定域に保つ効

果より、これらの優れた効果が持続され、トータル的に優れた化粧料となっているものと考えられる。

【0077】

【発明の効果】pH緩衝性および調湿性を兼ね備えた重合体並びに該重合体を工業的に製造する手段を提供し得た点が、本発明の特筆すべき効果である。また、本発明のpH緩衝・調湿性重合体は、各種形状を取り得るものであり、例えば粉末状やビーズ状等の形状で添加剤として利用したり、これらを含有了紙、不織布または発泡シート状で利用することができる。また、これを化粧料に含有させることにより、トータル的に優れた化粧料とすることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

N

// A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J